



Les calcites de Fontainebleau : une clé pour dater la silicification des grès ?

Sortie géologique du 25 novembre 2012
état des lieux 238 ans après la première publication relative aux calcites de Belle-Croix



Médard Thiry

Novembre 2012
No. : E121125MTHI



Les calcites de Fontainebleau : une clé pour dater la silicification des grès ?

Sortie géologique du 25 novembre 2012
Etat des lieux 238 ans après la première publication relative aux calcites de Belle-Croix

Médard Thiry

Référence :
N° E121125MTHI

Ecole des Mines de Paris – Centre de Géosciences²
Groupe Géosystèmes - Equipe Géologie
35, rue Saint Honoré
77300 Fontainebleau, France

Tél. (33) 01 64 69 49 27
Fax (33) 01 64 69 49 87

Référence :

Thiry M. (2012). Les calcites de Fontainebleau : une clé pour dater la silicification des grès ? Etat des lieux 238 ans après la première publication relative aux calcites de Belle-Croix. Sortie géologique du 25 novembre 2012, livret guide, N° E121125MTHI, Centre de Géosciences, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 12 p.

Cette sortie géologique et le livret guide qui l'accompagne ont été élaborés dans le cadre de la diffusion des connaissances en collaboration avec l'Association des Naturalistes de la Vallée du Loing et du Massif de Fontainebleau avec la participation de l'Association des Naturalistes Parisiens.

| | |
|--------|----------|
| EQUIPE | GEOLOGIE |
| VISA | |

sommaire

Les calcites de Fontainebleau : une clé pour dater la silicification des grès ?

Etat des lieux 238 ans après la première publication relative aux calcites de Belle-Croix.

Historique

Datations des calcites

Solubilité de la calcite

Influence du pH et de la fugacité de CO_2

Effet de la température

Mécanisme de précipitation des calcites de Belle-Croix

Relations entre calcite et grès

Vallon de Glandelles à Poligny (77)

Grotte aux Cristaux à Belle-Croix

Les calcites dites de Belle-Croix ou Fontainebleau

Origine de la silicification ?

Formation concomitante des calcites et de la silicification

Comparaison avec le modèle "enfouissement des vallées"

A suivre ...

Références



association des
naturalistes de la
vallée du
Loing et du massif de Fontainebleau



sortie géologique du dimanche 25 novembre 2012

Etat des lieux 238 ans après la première publication relative aux calcites de Belle-Croix

Les calcites de Fontainebleau : une clé pour dater la silicification des grès ?

Médard Thiry

Mines-ParisTech
Centre de Géosciences
35, rue St Honoré,
77305 Fontainebleau

medard.thiry@mines-paristech.fr
<http://members.geosciences.ensmp.fr/medard/>

Les Calcites de Belle-Croix ont eu les honneurs des toutes premières publications géologiques (de Lassone, 1774). Toute collection de minéraux qui se respecte se doit d'en avoir un exemplaire. Le web permet de se rendre compte que tous les musées américains ont ce "French super-classic of acute rhombohedral crystals".

Les gisements bellifontains sont apparemment uniques, il existe peu de gisements de calcite qui se développent dans des sables et aucun ne présente des cristaux de cette taille et avec des formes aussi parfaites.

Couronnement de la gloire, les calcites ont eu droit à un timbre poste en 1986 !

Que peuvent-elles encore attendre après cela ?

Historique

Edouard-Alfred Martel (1859-1938), père de la spéléologie, lauréat du concours général de géographie en 1877, avocat il consacra ses loisirs à la spéléologie. Il résida à Fontainebleau pendant les étés de 1904 à 1909 et dans ces temps s'intéressa aux grottes et aux rochers de la forêt. C'est ainsi qu'il rapporte l'histoire de la grotte aux cristaux (Martel, 1910).

"Les premiers cristaux ont été rencontrés en 1774 à Bellecroix par un carrier du nom de Laroche. Les carriers du premier Empire les ravagèrent. En septembre 1850, l'ouvrier Benoit mit à découvert la voûte de la grotte enfouie sous les décombres. Elie de Beaumont en fit un rapport à l'Académie des Sciences. Puis la grotte fut de nouveau comblée. Colinet la retrouva le 2 janvier 1891. Cette grotte aux cristaux est le gisement le plus remarquable de cette formation."

C'est à de Lassone (1717-1788, médecin de Marie-Antoinette et de Louis XVI et ami de Fontenelle, d'Alembert, Buffon, ...) que reviennent les premières publications sur les Calcites de Belle-Croix avec trois notes à l'Académie Royale des Sciences. Dans sa note de 1777 il distingue et met en équivalence les calcites en rhombes et les boules de calcite et précise qu'elles sont formées de 5 parties de sable et 3 de spath.

Plus tard, Romé de l'Isle (1783) mentionne "les grès calcaréo-quartzueux des environs de Nemours et Fontainebleau" dans le tome premier de son mémoire de cristallographie.

Puis, Cuvier et Brongniart (1811) proposent une origine superficielle pour les calcites : hypothèse révolutionnaire pour cette époque où tout ce qui était cristallin et pur, ... était interprété comme endogène ou hydrothermal, résultant d'émanations venant de la profondeur. "Le calcaire d'eau douce de Belle-Croix repose sur une marne calcaire jaunâtre. Nous croyons pouvoir attribuer aux infiltrations calcaires de ce sol supérieur les cristaux de grès calcaire qu'on trouve si abondamment dans une carrière de ce lieu." Il faut encore mentionner qu'est adjointe au mémoire une très belle carte "géognostique" colorisée avec alignements de Fontainebleau marqués.

Enfin, une note consacrée à la composition des calcites par Delesse (1853).

Lassone (de) J.M.F., 1774. Mémoires sur les grès en général et en particulier ceux de Fontainebleau. Mém. de l'Académie Royale des Sciences, p. 209-236.

Lassone (de) J.M.F., 1775, Nouvelles observations sur les grès cristallisés, faisant suite du mémoire sur les grès, en général & particulièrement sur ceux de Fontainebleau. Mém. Acad. roy. Sci., p. 68-74.

Lassone (de) J.M.F., 1777, Troisième mémoire sur les grès de Fontainebleau ou analyse de ces pierres et principalement des grès cristallisés. Mém. Académie Royale des Sciences, p. 43-51.

Romé de l'Isle J.-B.L., 1783, Cristallographie, ou Description des formes propres à tous les corps du règne minéral, dans l'état de combinaison saline, pierreuse ou métallique. Paris, 4 vol.

Cuvier G., Brongniart A., 1811, Essai sur la géographie minéralogique des environs de Paris, avec une carte géognostique, et des coupes de terrain. Baudouin, Impr. Inst. Impérial France, Paris, 278 p.

Delesse A.E.O.J., 1853, Sur la proportion de sable mélangé à la chaux carbonatée de Fontainebleau. Bull. Soc. Géol. Fr., (2), t. XI, p. 55-57.

Martel E.A., 1910, L'érosion des grès de Fontainebleau. Bull. Serv. Carte Géol. Fr., XXI, 127, p. 1-37.

Datations des calcites

| Calcites Fbleau | | | | | | | |
|-----------------|------------------|--------------------|---------------------|------------------------------------|---|----------------|-----------------|
| <i>host Fm</i> | <i>sample no</i> | <i>% calcite</i> | <i>14C lab. no.</i> | <i>location</i> | <i>description</i> | <i>Age 14C</i> | <i>Age U/Th</i> |
| Stampien | 8609 | 48.57 – Mg ? | Poz-24382 | Puisselet, 77 - car. Mont Sarrasin | cristallaria rhomboédres de calcite (centre/base) | >50 000 | 300.000 |
| | 8609E | | Poz-29892 | Puisselet, 77 - car. Mont Sarrasin | cristallaria rhomboédres de calcite (crist. extérieur) | >50 000 | |
| | 8787 | 104.20 - 11% dol ? | Poz-29896 | Larchant, 77 - Gondonnières | calcite miel translucide dans Sable Fbleau coquiller | >52 000 | |
| | 6790 | | Poz-49823 | Chapelle-la-Reine, 77 - Butteaux | calcite miel translucides dans Calc. Etampes | >45 000 | |
| Stampien | Sample 1 | | ANU-6636 | Larchant, 77 - Gondonnières | calcite en bille partie supérieure dalle de grès (grès cloutés) | 14 180 ± 330 | |
| Stampien | 6793 | 54.34 | Poz-24383 | Larchant, 77 - Bonnevault | cristallaria rhomboédres de calcite | 51 000 ± 5 000 | |
| | Sample 3 | | ANU-6638 | Larchant, 77 - Gondonnières | cristallaria rhomboédres de calcite | 26 880 ± 1 140 | |
| | Sample 2 | | ANU-6637 | Larchant, 77 - Gondonnières | cristallaria rhomboédres de calcite | 32 950 ± 5 200 | |
| | 8931 | | Poz-49825 | Darvault, 77 - Grande Garenne | cristallaria rhomboédres de calcite (Ø 5 cm) | 49 000 ± 3 000 | |
| | Sample 4 | | ANU-6639 | Fbleau, 77 - Grotte aux Cristaux | calcite rhomboèdre sur/dans grès ? | 33 630 ± 640 | |
| | 8933 | | Poz-49827 | Fbleau, 77 - Grotte aux Cristaux | calcite rhomboèdre inclus dans grès | 44 000 ± 2 000 | |
| | 8930 | | Poz-49824 | Fbleau, 77 - Roche Eponge | cristallaria calcite rhomboédres (Ø 2 cm) | 45 000 ± 2 000 | |
| | 8605 | 36.90 | Poz-24379 | Fbleau, 77 - Rocher Carrosse | calcite en billes ((Ø 1-2 cm) | 31 700 ± 300 | |
| Auversien | 8601 | 27.47 | Poz-24375 | La Croix-sur-Ourq, 02 | calcite en billes ((Ø 5 mm) coalescentes | 9 750 ± 50 | |
| | 8604 | 37.47 | Poz-24378 | Rozet-St Albin, 02 | concretions calcite (Ø 1-5 cm) coalescentes | 7 250 ± 40 | |
| | 8603 | 32.09 | Poz-24376 | Grisolles, 02 | concrétions calcite (Ø 5 cm) coalescentes | 39 000 ± 700 | |
| | 8932 | | Poz-49826 | Crepy-en-Valois, 60 | calcite en granules (grappe de raisin) | 46 000 ± 2 000 | |
| Sparnacien | 8607 | | Poz-24380 | Sourdun, 77 - Montbron | septaria calcite fibreuse Argiles Plastiques / Calc. Champigny | 47 000 ± 2 000 | |
| | 8544 | 44.97 | Poz-24372 | Poligny, 77 - vallée de Gandelles | grès calcaire cristallin | >48 000 | 300.000 |
| | 8593 | 45.10 | Poz-24373 | Poligny, 77 - vallée de Gandelles | ciment de grès calcaire jaune-ocre | >48 000 | |
| | 8597 | 44.66 | Poz-24374 | Poligny, 77 - vallée de Gandelles | concrétions calcite (Ø 2-3 mm) coalescentes | >48 000 | |
| Thanétien | 5946 | | Poz-29890 | Rollot (80) | calcite en concrétion au sommet des Sables de Bracheux | 44 000 ± 1 400 | |

Toutes les datations obtenues à ce jour se regroupent sur 2 périodes :

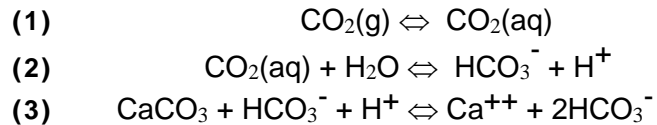
- 1) entre 30 000 et 50 000 ans BP (Before Present) = pléniglaciaire Wurm ;
- 2) à 300 000 ans = Pléistocène moyen = Saalien = début glaciation du Riss

Ces dates ont aussi été obtenues sur des concrétions calcaires, et même des cristallarias de calcite similaires à celles de Belle-Croix, dans divers sables tertiaires du Bassin de Paris. C'est un phénomène lié au climat et aux sables, ...

Solubilité de la calcite

Influence du pH et de la fugacité de CO₂

La calcite est soluble sous forme de bi-carbonate (Ca(HCO₃)₂) et relativement insoluble sous forme de mono-carbonate (CaCO₃) = calcite. Trois réactions fondamentales règlent la dissolution et la précipitation de la calcite

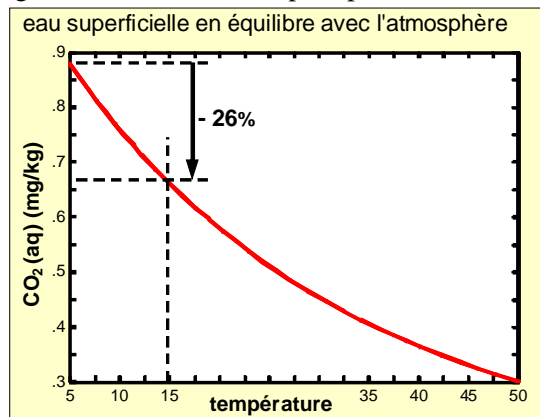


A pH suffisant, l'élévation de la fugacité de CO₂ déplace successivement les équilibres (1), (2), et (3) vers la droite et entraîne la dissolution de calcite. La diminution du pH a le même effet en déplaçant (2) et (3) dans le même sens

Effet de la température

Le CO₂ est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. En réchauffant de l'eau elle se dégage. C'est ce qui se produit quand vous chauffez de l'eau dans une casserole : les petites bulles accrochées au fond de la casserole vers 50-60° ne sont pas des bulles de vapeur d'eau, mais des bulles de gaz (O₂, CO₂, N₂) qui s'échappent (l'eau se dégage) car la solubilité des gaz diminue avec la température.

L'élévation de température déplace (1) vers la gauche et par contrecoup (3) également vers la gauche conduisant à la précipitation de calcite.

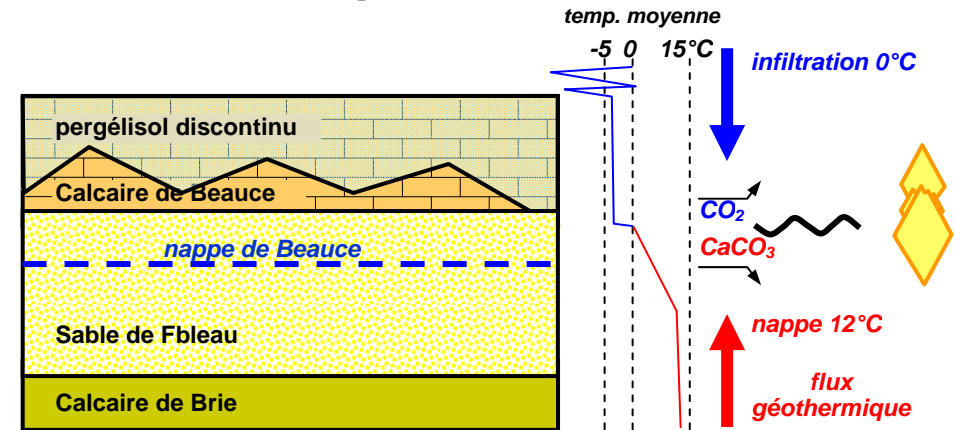


Le CO₂ et les carbonates sont plus solubles dans les eaux froides que dans les eaux chaudes. Quand une eau en équilibre avec le CO₂ atmosphérique se réchauffe de 5 à 15°C elle perd 25% de son CO₂ dissout et 25% de la calcite dissoute précipite ... à 50°C (dans votre casserole) c'est les 2/3 du carbonate qui précipite et entartre votre bouilloire.

Mécanisme de précipitation des calcites de Belle-Croix

Les datations radiochronologiques montrent que les calcites de Belle-Croix et les concrétions similaires (cristallarias, boules, concrétions multilobées, billes et grappes, ...) ont précipitées pendant les périodes froides du Quaternaire. Ce sont des cryocalcites. C'est la machine thermique des pergélisols qui est à l'origine du gradient thermique qui permet d'envisager la précipitation de la calcite.

Pendant les périodes froides la partie supérieure des sols est gelée jusqu'à des profondeurs de 10-20-50 m et même plus dans le Bassin de Paris. En revanche, en profondeur le flux thermique provenant du centre de la terre continu à réchauffer le sous-sol. En raison de l'inertie thermique des roches il s'établit un front de température relativement abrupt entre les formations superficielles gelées et congelées et le sous-sol et les nappes qui ne subissent qu'un faible abaissement de température. Ce gradient est le plus "abrupt" lors du refroidissement, en début de période froide.

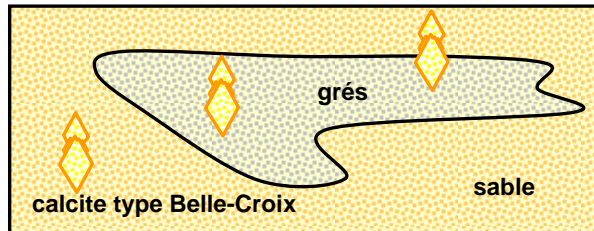


Dans ces conditions, les eaux froides qui s'infiltrent ont une fugacité (teneur en gaz dissout) CO₂ relativement élevée. Elles se réchauffent en atteignant les terrains plus chauds du sous-sol, leur fugacité de CO₂ diminue et la calcite précipite. Pour cela il faut que le pergélisol ne soit pas épais pour rester discontinu, au moins temporairement pour permettre les infiltrations.

Les grès sont plus conducteurs (de la chaleur/froid) que les sables. Aussi, le gradient est plus abrupt au sommet des dalles de grès supérieures. Ceci explique probablement la formation des grès cloutés (Janet, 1894) : billes de calcite fréquentes sur les surfaces supérieures peu inclinées de la dalle supérieure (Thiry et al., 1984). Ces calcites sont apparemment plus jeunes et ont pu se former dans des temps plus récents, sous couverture faible (3-7 m) de profondeur, sans qu'il y ait besoin d'une période de froid extrême.

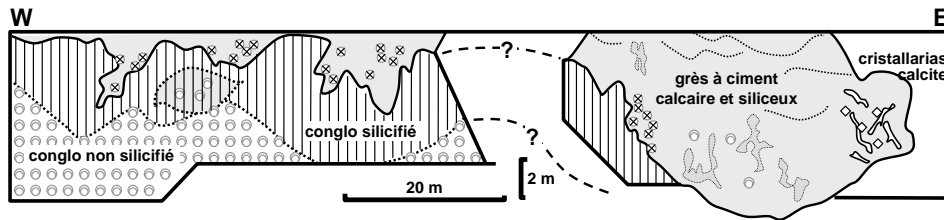
Relations entre calcite et grés

Des calcites sont connues dans autour et dans des silicifications. Si elles sont incluses dans le grés, c'est que le grés est plus jeune que les calcites ou au mieux du même âge.



Vallon de Glandelles à Poligny (77)

Des cristallarias de calcite sont associées aux grés quartzites surmontant les conglomérats silicifiés de l'Eocène inférieur et sous le Calcaire de Château-Landon de l'Eocène supérieur. Site visité lors de la sortie géologique le 26/03/2006. L'affleurement montre des cristallarias de calcite de 2 à 5 cm de diamètre.



Certaines cristallarias sont clairement prises dans le ciment quartzitique et montrent des formes automorphes (propres) de rhomboèdre de calcite.

La morphologie est particulièrement spectaculaire quand les calcites sont dissoutes et qu'il reste l'empreinte en creux de la cristallaria, avec le moule précis des pointes rhombes.

Ces cristallarias se sont développées "librement" au sein du sable, puis la silicification sont venues les mouler. La silicification est postérieure à la précipitation des calcites.

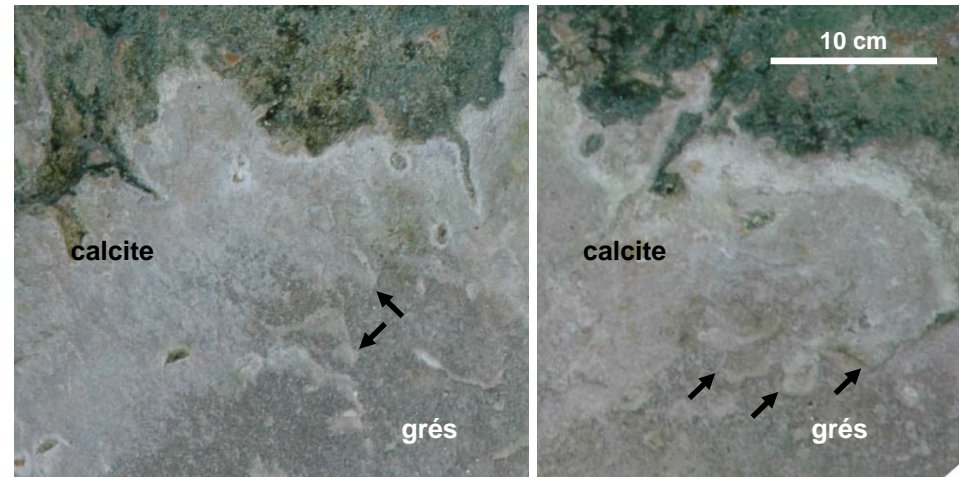
Ces cristallarias ont été datées à 300 000 ans par U-Th par isochrone construit avec 5 échantillons (datations Innocent, BRGM). La silicification de la partie est de l'affleurement daterait du Riss.

Grotte aux Cristaux à Belle-Croix

Une disposition similaire existe à proximité de la Grotte aux Cristaux. Des cristallarias de calcite (aux arrêtes relativement émoussées par l'altération) apparaissent clairement enchâssées dans le grés.



Il faut démontrer que les cristallarias sont vraiment enchâssées dans du grés quartzite. Pour cela, il faut obtenir une coupe fraîche et faire l'analyse pétrographique détaillée du contact. Ces calcites ont été datées à 44 000 ans BP.

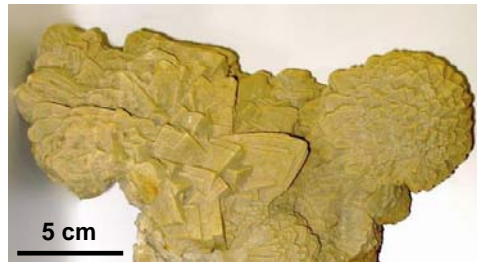


La relation entre calcite et grés est apparemment aussi visible dans la Grotte aux Cristaux avec en bordure de grotte des cristallarias qui paraissent enchâssées et d'autres avoir leur rhombes moulés par le grés (flèches sur figure ci-dessus) ?

Les calcites dites de Belle-Croix ou Fontainebleau



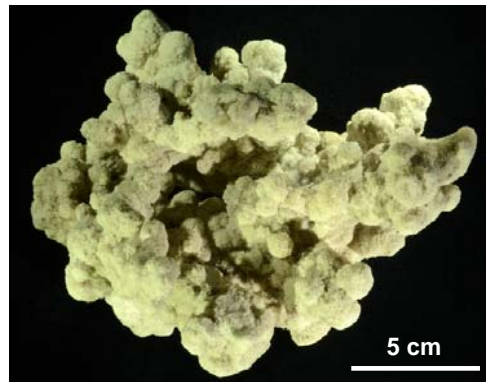
échant. 8609
Mt. Sarrazin, Puiset (77)
300 000 ans – U-Th



Sample 2
Gondonnières, Larchant (77)
32 950 ± 5 200 PB – ^{14}C



échant. 8609
La Grande Garenne, Darvault (77)
49 000 ± 3 000 PB – ^{14}C



échant. 8932
carrière, Crépy-en-Valois (66)
46 000 ± 2 000 PB – ^{14}C

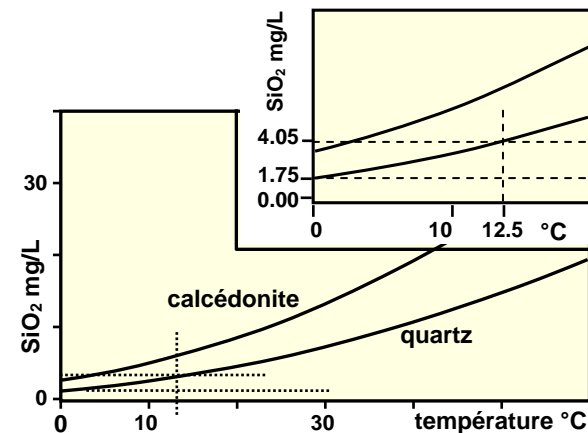


échant. 8601
La Croix-sur-Ourq (02)
9 750 ± 50 PB – ^{14}C

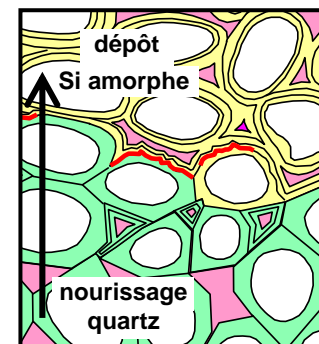
Origine de la silicification ?

Dans le modèle de silicification de nappe concomitante de l'entaille des vallées pendant le Quaternaire (Thiry et al, 1988), c'est le mécanisme de précipitation de la silice en arrière des affleurements qui a toujours posé problème. Il avait été proposé que l'eau de la nappe était sursaturée vis à vis du quartz (ce qui est et reste vrai) car la croissance/cristallisation du quartz au sein de la nappe était inhibée par des cations. Dans ce schéma on pensait que la précipitation du quartz au voisinage de l'affleurement intervenait car un catalyseur intervenait à l'interface de mélange des eaux de la nappe et des eaux d'infiltration chargées en acide organiques ou autre catalyseur (Thiry et Maréchal, 2001). Cela n'était que spéculation, et n'était pas satisfaisant.

La solubilité de la silice est thermo dépendante. La silice est plus soluble dans les eaux chaudes que dans les eaux froides.



Entre 12,5 et 0°C, la solubilité du quartz baisse de 4.05 à 1.75 ppm de SiO_2 , c'est à dire de plus de la moitié. C'est là un puissant mécanisme de précipitation. Si la chute de température est rapide la silice "libérée" ne sera pas "consommée" par la croissance du quartz car celui-ci a une cinétique croissance cristalline très lente.

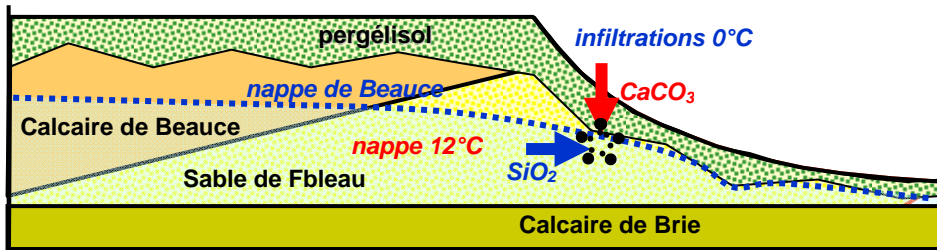


Il y aura forte sursaturation de l'eau en silice qui induira la précipitation de silice amorphe. C'est effectivement ce qu'on observe dans les lames minces des grès de Fontainebleau, la cimentation se fait par alternance d'auréoles de croissance automorphes du quartz et dépôt de lamines de silice amorphe qui ultérieurement a recristallisé en quartz (Thiry et Maréchal, 2001). La précipitation relativement rapide de la silice sous l'effet de l'abaissement de la température permet d'expliquer ces alternances.

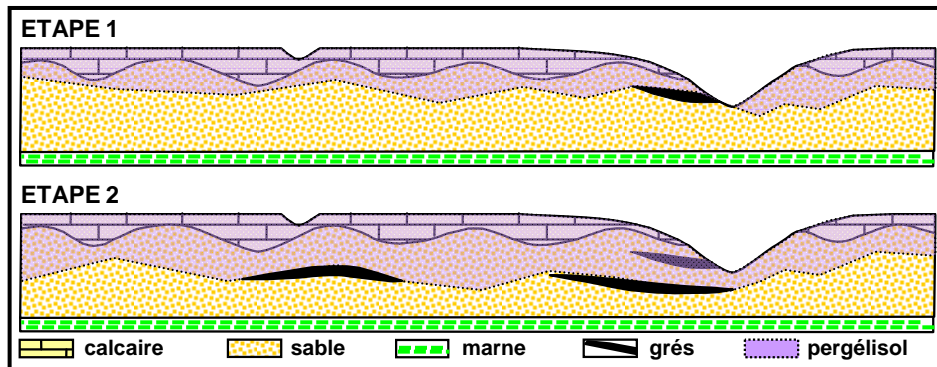
Formation concomitante des calcites et de la silicification

Ces datations permettent d'entrevoir un mécanisme géochimique cohérent ...

- (1) la silice précipite par refroidissement de l'eau de nappe au contact des sols gelés ;
- (2) les calcites de Fontainebleau précipitent par réchauffement de l'eau d'infiltration au contact avec la nappe.



Comparaison avec le modèle "enfouissement des vallées"



- (1) Les grès sont limités aux zones d'affleurement et aux bordures des talus et vallées ... le pergélisol "moule" les paysages en pénétrant jusqu'à une certaine profondeur.
- (2) En revanche, les dalles superposées n'ont pas forcément une liaison avec l'entaille progressive des vallées, elles sont probablement plus réglées par le développement (enfouissement) du pergélisol et donc liées aux phases froides successives au cours d'une même glaciation (?).

- (3) Pour former des dalles de grès il faut que la silicification soit approvisionnée par la nappe, que les nappes se déchargent, donc qu'elles soient encore alimentées ... vraisemblablement plutôt en début de période froide, car une fois le pergélisol développé de façon continu, il n'y a plus d'infiltration, donc plus d'alimentation de la nappe ... et les écoulements se tarissent probablement.
- (4) La relation avec les sols froids et les périodes froides explique plus facilement que les silicifications ont pu se produire quasi à l'identique dans les différentes formations sableuses du Bassin de Paris (Thiry, 1999) autant dans les sables de Fontainebleau, que dans les sables de l'Auvérien, du Cuisien et du Thanétien. Ces sables présentent tous des dalles isolées au sein de sables non cimentés, des faciès de sable blancs, ... et des calcites en nodules et cristallines. La datation des cristallisations du Vallon de Glandelles est une belle démonstration de ce fait.
- (5) Les dalles ont néanmoins pu se former aux différentes périodes froides et les vallées entaillées entre deux phases de silicification ... ce qui reviendrait au schéma précédent.
- (6) La conductivité thermique des matériaux varie beaucoup entre calcaire, sable sec, sable mouillé, etc ... Elle intervient sur le gradient thermique et sur la progression du front froid. Il est possible que les géométries du sommet des sables (dunes sableuses dénudées et saturées) et les dépressions calcaires créent des contrastes thermiques spécifiques.

A suivre ...

Modéliser l'établissement du front froid dans les géométries dunes sableuses et interdunaires calcaires, pour tester si cela n'est pas une réponse à la fréquence de la silicification au sommet des dunes

Mesurer les isotopes stables ^{13}C du carbone et ^{18}O de l'oxygène pour préciser les milieux de formation des calcites de Belle-Croix ...

Références

- Janet L., 1894. Sur la composition chimique des grès stampiens du Bassin de Paris. C.R. Somm. Soc. géol. France, 3, t. 22, p. 161-164.
- Thiry M., Panziera J.P., Schmitt J.M., 1984. Silicification et désilicification des grès et des sables de Fontainebleau. Evolutions morphologiques des grès dans les sables et à l'affleurement. Bull. Inf. Géol. Bass. Paris, 21, 2, p. 23-32.
- Thiry M., Bertrand-Ayrault M., Grisoni J.C., Ménillet F., Schmitt J.M., 1988. Les grès de Fontainebleau : silicification de nappes liées à l'évolution géomorphologique du bassin de Paris durant le Plio-Quaternaire. Bull. Soc. Géol. France, (8), IV, p. 419-430.
- Thiry M., 1999. Diversity of continental silicification features: Examples from the Cenozoic deposits in the Paris Basin and neighbouring basement. In : Palaeoweathering, palaeosurfaces and related continental deposits (eds. Thiry M. & Simon-Coinçon R.), Spec. Publ. Intern. Ass. Sediment., 27, p. 87-128.
- Thiry M., Maréchal B., 2001. Development of tightly cemented sandstone lenses within uncemented sand: Example of the Fontainebleau Sand (Oligocene) in the Paris Basin. Jour. Sedim. Research, 71/3, p. 473-483.